

## Mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának vizsgálata radioindikációs módszerrel

### I. Vas(III)-komplex szorpciós folyamatainak tanulmányozása kalcium-bentoniton

KÓNYA JÓZSEF és HARGITAINÉ TÓTH ÁGNES

Kossuth Lajos Tudományegyetem Izotóp Laboratórium, Debrecen  
és Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Nyíregyháza

A mikroelemek és talajkolloidok kölcsönhatásának tanulmányozása összetett feladat, mivel a határfelületen a heterogén és homogén reakciók sokasága mehet egyidejűleg és egymás után végbe. Az adszorpciós, ionkicserélődési, komplex- és csapadékképződési, valamint kilúgzási folyamatokban nemcsak a fémionok oldott és adszorbeált formái, valamint komplex vegyületei vesznek részt, hanem jelentős szerepet játszik maga a talajkolloid, továbbá kiemelkedő szerepük van a pH és redox viszonyoknak is.

Az elkövetkezendő cikksorozatban a vas, réz, mangán és cink feltételei reakcióinak vizsgálatával kapcsolatos eredményeket közöljük. Ezeknek az összetett folyamatoknak a vizsgálatát csak lépésenként végezhetjük el. Elsőként a vas-komplex és az agyagásvány (kalcium-bentonit) között végbemenő reakciókat tanulmányoztuk.

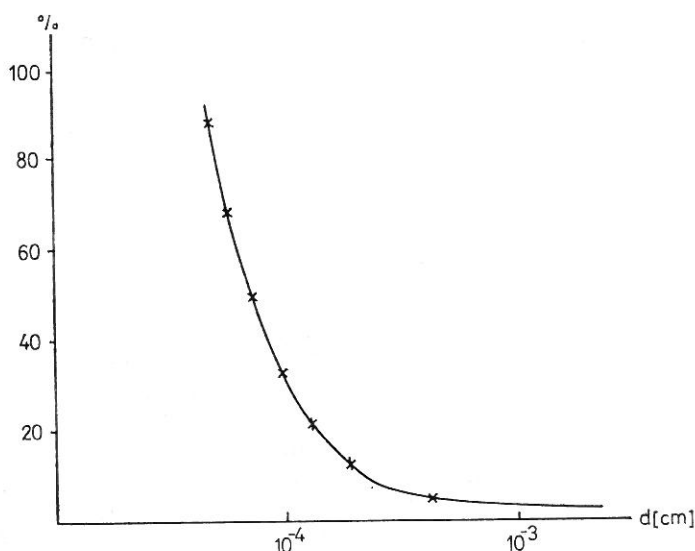
#### Vizsgálati anyag és módszer

Kísérleteinket természetes állapotú, megőrölt istenmezei kalcium-bentonittal végeztük. A méreteloszlásról az 1. ábrán látható granulometriai görbe ad felvilágosítást. A kalcium-bentonit kationcserélő kapacitása  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  g $^{-1}$ . A kicserélhető kationoknak több mint 90%-a kalciumion. A légszáraz anyagból 0,05 g-ot azonos főzőpoharakba mértünk, és hozzáadtunk 20 cm $^3$  kalciumklorid-oldatot, melynek ionerőssége  $5 \cdot 10^{-2}$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$ , és a pH-értéke 7 volt. 30 percig állandó fordulatszám mellett előkevertetést végeztünk, aminek célja az volt, hogy az oldat és az agyagásvány között egyensúly jöjjön létre.

A bevezetésben említett folyamat kinetikájának tanulmányozására  $^{59}\text{Fe}$ -izotóppal jelzett, inaktív vasat is tartalmazó vas(III)-komplex oldattal reagáltattuk a kalcium-bentonitot. A kiindulási vas(III)-komplex koncentrációk értéke  $0,83 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,64 \cdot 10^{-5}$  és  $3,99 \cdot 10^{-5}$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$  volt. Mivel a radioaktív vas(III)-ionok sósavas közegben álltak rendelkezésünkre, a főzőpohárban levő rendszer pH-ját 7-re állítottuk be.

A komplexképző répacukor salétromsavas oxidációjának terméke. Az anyag BECK MIHÁLY akadémikus, ORSZÁGH ISTVÁN és RÁBAI GYULA találmánya (KLTE Fizikai Kémiai Tanszék), amit a sellyei Agrokémia Szövetkezet szabadalmaztatott. Ezúton köszönjük a feltalálóknak, hogy az anyagot rendelkezésünkre bocsátották.

A kísérleteket 0, 25 és 40 °C-on végeztük. Az oldatok hőmérsékletét ultratermosztáttal állandó értéken tartottuk. A megoszlási egyensúly kialakulását 1 perc és 2 óra közötti reagálási idő után vizsgáltuk. A kísérleti idő eltelte után



1. ábra  
A kalcium-bentonit granulometriai görbéje

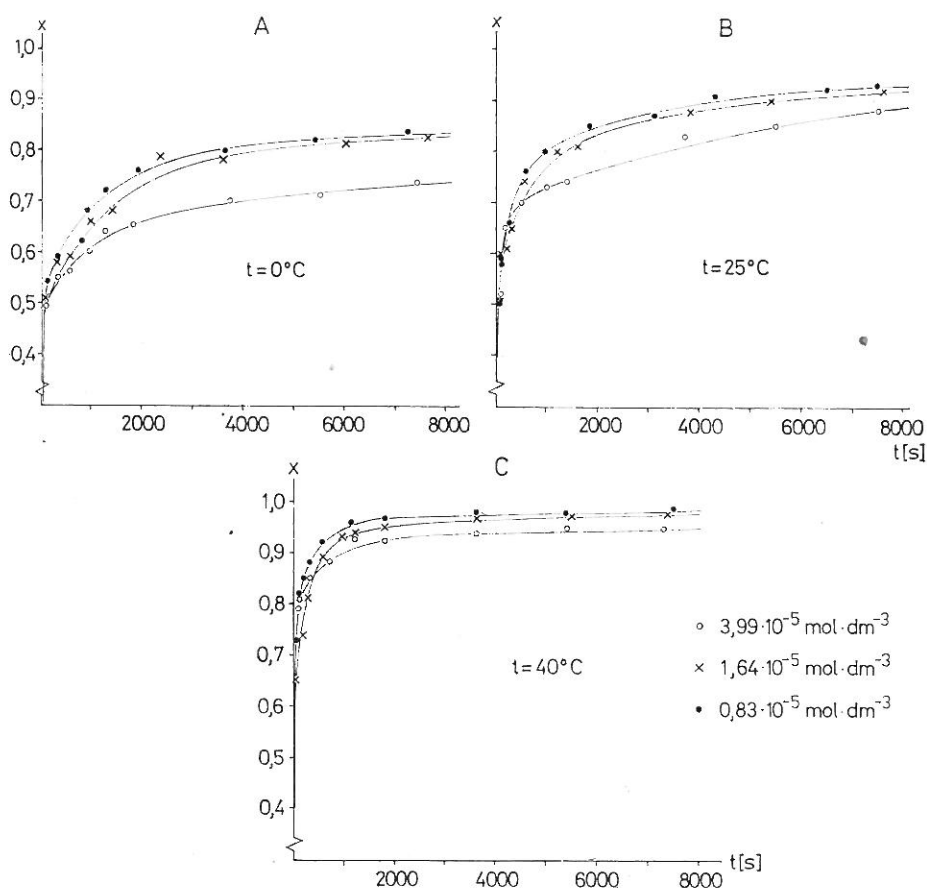
a két fázist Sartorius-membrán kolloid szűrőn választottuk szét. Az oldat és a szilárd fázis aktivitását  $\gamma$  érzékeny NaI(Tl)szcintillációs kristályon mértük. Gondosan ügyeltünk arra, hogy a meghatározás mindig azonos geometriai feltételek mellett történjék. Az oldat és a szilárd fázis különböző sűrűsége miatt kalibrációs faktort határoztunk meg, melynek nagysága kísérleti körülményeink között 1,6 volt.

A mérési pontjainkhoz számítógéppel illesztett görbék a 2. ábrán láthatók, melyen a megoszlási egyensúly kialakulását tüntettük fel úgy, hogy a vízszintes tengelyen az idő, a függőlegesen az adszorbensen megkötődött radioaktív anyag mennyiségére utaló megoszlási hányados ( $x$ ) értéke látható. A megoszlási hányados a szilárd fázis aktivitásának ( $a_{(s)}$ ) és a szuszpenzió összaktivitásának ( $a_{(s)} + a_{(o)}$ ) a hányadosa:

$$x = \frac{a_{(s)}}{a_{(s)} + a_{(o)}}, \quad (1)$$

ahol  $a_{(o)}$  az oldat aktivitása.

Meghatároztuk a vas(III)-komplex látszólagos stabilitási állandóját is [1]. A kalcium-bentonitból 0,05 g-ot 5 darab azonos méretű főzőpohárba mértünk, és hozzápipettáztunk  $15 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ionerősségű kalcium-klorid-oldatot. Félórás előkevertetés után minden szuszpenzióhoz  $4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3$   $^{59}\text{Fe}$ -izotóppal jelzett,  $0,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vas(III)-koncentrációjú oldatot, majd mintánként a komplexképzőből növekvő térfogatú oldatot adtunk. Végül kalciumklorid-oldattal a végtérfogatot  $20 \text{ cm}^3$ -re egészítettük ki. Így mindegyik főzőpohárban a vaskoncentráció  $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a komplexképző töménysége pedig növekvő sorozatban  $1,75 \cdot 10^{-3}$ ,  $5,25 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,75 \cdot 10^{-3}$ ,  $17,50 \cdot 10^{-3}$  és  $26,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  volt. A mintákat két óra hosszat kevertük azonos fordulatszám mellett, a hőmérsékletet ultratermosztáttal  $25^\circ\text{C}$ -on tartottuk. A fázisokat az előzőek szerint szétválasztottuk, és megmértük azok aktivitását.



2. ábra

A kalcium-bentonit felületén megkötött vas mennyiségének változása az idő függvényében, különböző kezdeti koncentrációknál. A.  $0^\circ\text{C}$ -on; B.  $25^\circ\text{C}$ -on; C.  $40^\circ\text{C}$ -on. Függőleges tengely: a megkötött vas mennyiségére utaló megoszlási hányados ( $x$ ). Vízszintes tengely: idő ( $t$ ), másodperc.

1. táblázat

## A sebességi görbék adatai

(1) Hőmérséklet, átlag és korri- gált empirikus szórás	(2) Kezdeti koncentráció mol · dm <sup>-3</sup>	(3) A részfolyamatok sebességi állandói			(4) Reakciófélidők			(5) Állandók			(6) $A_1 + A_2 + A_3$ állandók összege
		$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$k_3$ (s <sup>-1</sup> )	$t_1^{1/2}$ (s)	$t_2^{1/2}$ (s)	$t_3^{1/2}$ (s)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	
0 °C	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	24,1	608	5290	0,512	0,227	0,161	0,900
	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	26,3	654	5460	0,468	0,254	0,178	0,900
	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	23,2	594	5870	0,485	0,157	0,178	0,820
$\bar{k} \pm s$		$(2,84 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$	$(1,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$							
25 °C	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	22,3	304	3870	0,566	0,230	0,183	0,980
	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	19,1	396	4200	0,542	0,244	0,189	0,975
	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	22,7	346	4470	0,579	0,117	0,244	0,940
$\bar{k} \pm s$		$(3,26 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$	$(2,01 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	$(1,66 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$							
40 °C	$0,83 \cdot 10^{-5}$	$5,76 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	12,0	237	3010	0,763	0,190	0,042	0,995
	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	15,7	221	2610	0,633	0,299	0,057	0,990
	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	13,3	216	3080	0,748	0,149	0,057	0,955
$\bar{k} \pm s$		$(5,13 \pm 0,68) \cdot 10^{-2}$	$(3,08 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(2,40 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$							

# Kísérleti eredmények

## 1. A folyamat kinetikájának tanulmányozása

A 2. ábrán látható görbék kinetikus elemzése azt mutatta, hogy a reakciót három különböző sebességi állandójú részfolyamatra lehet bontani:

$$x_e - x_t = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_3 e^{-k_3 t}, \quad (2)$$

ahol  $x_t$  a megoszlási hányados egy adott  $t$  időpillanatban,  $x_e$  ugyanezen mennyiség egyensúlyi értéke,  $A_1, A_2, A_3$  konstansok,  $k_1, k_2, k_3$  a részfolyamatok sebességi állandói. A  $t = 0$  kiindulási állapotból az következik, hogy

$$x_e = A_1 + A_2 + A_3. \quad (3)$$

A már korábban közöltek [3, 4] szerint elemezve az  $\ln(x_e - x_t)$ ,  $t$  függvényt, először grafikus úton meghatároztuk a sebességi görbék adatait, majd azokat számítógépes értékeléssel finomítottuk. Eredményeinket az 1. táblázatban közöljük. Az azonos hőmérsékleten kapott sebességi állandókra kiszámítottuk az átlagot ( $\bar{k}$ ) és a korrigált empirikus szórását ( $s$ ).

A táblázat adataiból megállapítható, hogy az egyes részfolyamatok sebességi állandói, valamint a reakció-félidők ( $t^{1/2}$ ) között megközelítőleg egy-egy nagyságrendbeli különbség van.

Mint ismeretes, a sebességi állandó a következő kapcsolatban van a kémiai reakciók aktiválási entrópia- és entalpiaváltozásával ( $\Delta S_{akt}$ ,  $\Delta H_{akt}$ ):

$$k = \frac{k'}{h} \exp(\Delta S_{akt}/R) \exp(-\Delta H_{akt}/RT) \quad (4)$$

ahol  $k'/h$  univerzális állandó, melynek nagysága  $2,0842 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T$  az abszolút hőmérséklet és  $R$  az egyetemes gázállandó. Ha az  $\ln k$  értéket  $1/T$  függvényében ábrázoljuk (3. ábra), akkor az iránytangensből az egyes részfolyamatok aktiválási entalpiaváltozását, a tengelymetszetből pedig aktiválási entrópiaváltozását lehet meghatározni. Ezeket az értékeket a 2. táblázat tartalmazza:

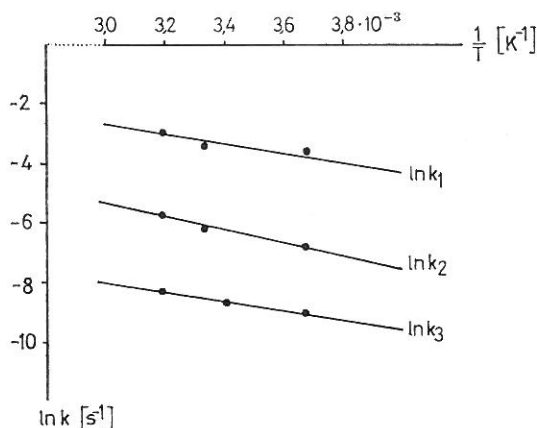
2. táblázat

Az egyes részfolyamatok aktiválási entalpia- és entrópiaváltozásai

(1) Részfolyamatok	(2) Entalpiaváltozás	(3) Entrópiaváltozás
	$\Delta H_{akt}$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{akt}$ (25 °C) (kJ · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )
1.	9,6	−0,24
2.	17,5	−0,23
3.	11,1	−0,28

Az aktiválási entalpiaváltozások értékeiből arra lehet következtetni, hogy a felületre lépő vas kötési energiája nem egyforma. Megítélésünk szerint az első két folyamat egymásra épülő, egymást követő (konszekutív) reakció. Az első, leggyorsabb részfolyamat aktiválási entalpiaváltozása a legkisebb.

Feltételezzük, hogy ez a szorpciós folyamat egy lazán kötött, részben dehidratált réteget, az ún. IMRE-féle átmeneti réteget [2] eredményezi, amely kiindulási anyaga a második, legnagyobb aktiválási entalpiaváltozású részfolyamatnak, és ez valószínűleg ioncsere. Mivel a sebességi állandó értékét az akti-



3. ábra

A sebességi állandók változása az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében

válási entrópiaváltozás is befolyásolja, s az entrópia csökkenése itt a legkisebb, e tényből az adódik, hogy a második részfolyamat sebessége kisebb mint az elsőé, de nagyobb mint a harmadiké. A harmadik részfolyamat független az első kettőtől, egy lassú, párhuzamos reakció. Az aktiválási entalpiaváltozás alig nagyobb az első részfolyamaténál, így a sebességre az aktiválási entrópiaváltozásnak nagyobb hatása van. Ez a folyamat feltételezésünk szerint a felület szerkezetének változásával összefüggő heterogén reakció.

## 2. A vas(III)-komplex egyensúlyi megoszlásának vizsgálata Langmuir-féle reprezentáció szerint

A Langmuir-egyenlet alábbi, módosított, linearizált formáját használtuk:

$$\frac{1}{V} \frac{y}{x} = \frac{1}{z} (c_e + K), \quad (5)$$

ahol az (1) egyenlettel analóg módon értelmezett  $y$  az oldatfázis,  $x$  a szilárd fázis aktivitására utal, s így  $y + x = 1$ ,  $z$  a felületi aktív helyek száma,  $c_e$  az egyensúlyi koncentráció az oldatban,  $1/V$  a hígítás,  $K$  pedig az adszorpciós energiára jellemző tag.

Mivel esetünkben bonyolult részfolyamatok mennek végbe, a vizsgált jelenség nem jellemezhető egyetlen Langmuir-egyenlettel. A kinetikus görbék elemzésével meghatározott  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  konstansok értékének ismeretében a Langmuir-egyenlet  $y/x$  hányadosát két különböző esetre (a, b) számítottuk ki:

$$a) \quad \frac{1}{V} \frac{y_a}{x_a} = \frac{1}{V} \frac{1 - (A_1 + A_2)}{A_1 + A_2} = \frac{1}{z_a} (c_e + K_a) \quad (6)$$

$$b) \quad \frac{1}{V} \frac{y_b}{x_b} = \frac{1}{V} \frac{1 - (A_1 + A_2 + A_3)}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{1}{z_b} (c_e + K_b) \quad (7)$$

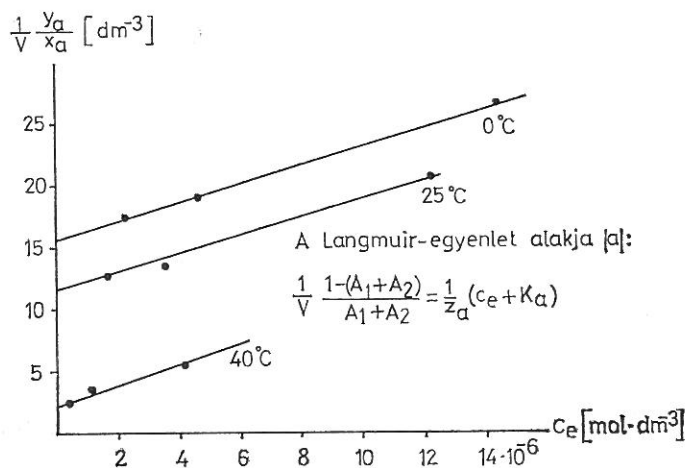
A hányadosok az oldat- és a szilárd fázis aktivitásának arányát jelentik egyensúly esetén. A jelenség komplex volta nem teszi lehetővé, hogy a (6) és (7) egyenlettel jellemzett Langmuir-féle egyenleteknek pontos fizikai tartalmat adjunk, de a 2. táblázat kinetikai adatai világosan mutatják, hogy legalább két szimultán reakció megy egyidejűleg végbe. Ennek tisztázása további vizsgálatok feladata. A Langmuir-egyenletekből megszerkesztett izotermák a 4. és 5. ábrán láthatók. Az egyenesek meredekségéből a  $z$  felületi aktív helyek számát, a tengelymetszetből pedig a  $K$  adszorpciós energiára jellemző tagot határoztuk meg. Eredményeinket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A felületi aktív helyek száma és az adszorpciós energiára jellemző tagok

(1) Hőmérséklet, °C	(2) Felületi aktív helyek	(3) Adszorpciós energiára jellemző tag	(2) Felületi aktív helyek	(3) Adszorpciós energiára jellemző tag
	$z_a$ (mol · g <sup>-1</sup> )	$K_a$ (mol · dm <sup>-3</sup> )	$z_b$ (mol · g <sup>-1</sup> )	$K_b$ (mol · dm <sup>-3</sup> )
0	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
25	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
40	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$

A  $z_a$  érték 25 °C-on valamivel nagyobb, mint a másik két hőmérsékleten. A  $z_a$  ilyen értékei feltételezésünk szerint azt mutatják, hogy az 1. és 2. részfolyamat az adszorpció és az ionsere bonyolult együttese, amint erre a



4. ábra

A kalcium-bentonit felületén megkötött vas szorpciójának ábrázolása Langmuir-féle reprezentációban (a)

4. táblázat

A felületi reakcióban résztvevő vas(III)-ionok kötési energiái

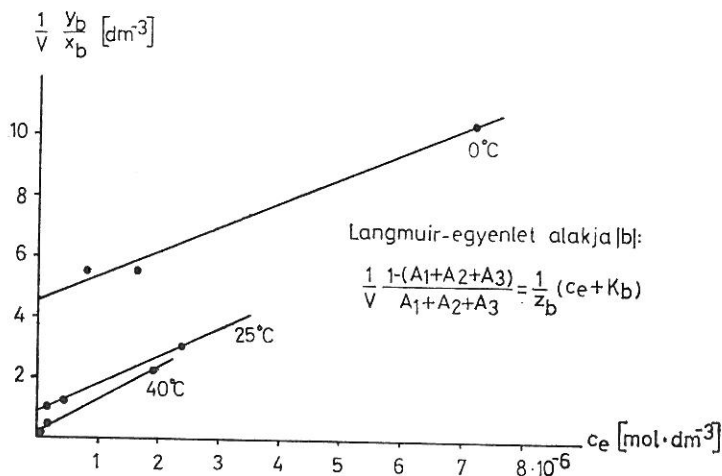
(1) A Langmuir-egyenlet alakja	(2) Kötési energia $E_k$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
a) $\frac{1}{V} \frac{1 - (A_1 + A_2)}{A_1 + A_2} = \frac{1}{z_a} (c_e + K_a)$	-29,6
b) $\frac{1}{V} \frac{1 - (A_1 + A_2 + A_3)}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{1}{z_b} (c_e + K_b)$	-51,9

kinetikai mérések is utalnak. A  $z_b$  aktív helyek száma a hőmérséklet emelkedésével csökken, s ez egyértelműen adszorpcióra utaló jelenség. A Langmuir-féle reprezentáció azonban a folyamatok mélyebb értelmezését nem teszi lehetővé, és csak első közelítésnek tekinthető.

A  $K$  értékekből meg lehet határozni a vas(III)-ionok kötési energiáját ( $E_k$ ) is, mivel:

$$K = \frac{1}{\Delta V} e^{E_k/RT}, \quad (8)$$

ahol  $1/\Delta V$  a megkötődött vas(III)-ion mólnyi mennyisége által elfoglalt fázistérfogatot jelenti. Az  $\ln K$ ,  $1/T$  függvény meredekségéből (6. ábra)  $E_k$  meghatározható. Ezeket az értékeket a 4. táblázat tartalmazza.



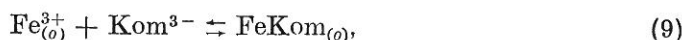
5. ábra

A kalcium-bentonit felületén megkötött vas szorpciójának ábrázolása Langmuir-féle reprezentációban (b)



## 3. A vas(III)-komplex látszólagos stabilitási állandójának meghatározása

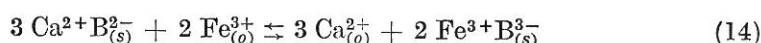
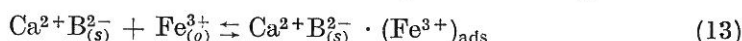
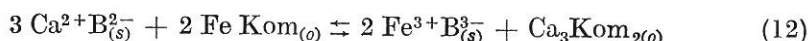
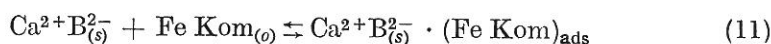
Az oldatban a komplexképző (Kom) és a  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok közötti homogén egyensúlyt figyelembe véve:



a látszólagos komplex stabilitási állandó ( $K_s$ ) a következő:

$$K_s = \frac{\text{Fe}[\text{Kom}_{(o)}]}{[\text{Fe}_{(o)}^{3+}][\text{Kom}_{(o)}^{3-}]} \quad (10)$$

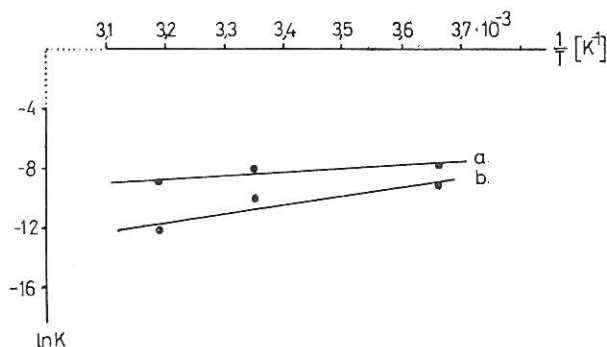
A reakciókinetikai elemzéssel három részfolyamatot tudtunk megkülönböztetni, elméletileg azonban a vas (III)-komplex, illetve annak disszociációjából származó  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok és a kalcium-bentonit között az alábbi heterogén reakciók mehetnek végbe:



Az  $o$  és  $s$  indexek az oldat- és a szilárd fázisra vonatkoznak, az  $ads$  index az adszorpcióra utal, a  $\text{B}_{(s)}^{2-}$  és  $\text{B}_{(s)}^{3-}$  jelölések a bentonit adott kationokkal kapcsolódó negatív felületi töltését jelentik. A fenti egyenletek mellett a redox viszonyokat figyelembe véve még a  $\text{Fe}^{2+}$ -ion jelenlétével is lehet számolni.

A meghatározási módszer [1] a vas(III)-komplex disszociációját és a kationkicszerélődést [(9) és (14) egyenletek] használja fel. A (14) egyenletre felírhatjuk a tömeghatás törvényét:

$$\bar{K} = \frac{[\text{Ca}_{(o)}^{2+}]^3 [\text{Fe}^{3+}\text{B}_{(s)}^{3-}]^2}{[\text{Fe}_{(o)}^{3+}]^2 [\text{Ca}^{2+}\text{B}_{(s)}^{2-}]^3} \quad (15)$$



6. ábra

A Langmuir-féle egyenletek a), b)  $K$  konstansának változása az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében

A (15) egyenletet a következő alakba hozhatjuk:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+} + \text{B}_{(\text{s})}^{3-}]^2}{[\text{Fe}_{(\text{o})}^{3+}]^2} = \bar{K} \frac{[\text{Ca}^{2+} + \text{B}_{(\text{s})}^{2-}]^3}{[\text{Ca}_{(\text{o})}^{2+}]^3} = K'. \quad (16)$$

A (16) egyenletben  $K'$  szintén konstansnak tekinthető, mivel a kiindulási  $\text{Fe}^{3+}$ -ion-koncentráció igen kis értéke miatt a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok töménysége egyik fázisban sem változik számottevően.  $K'$ -t megoszlási állandónak nevezzük.

Ha definiálunk egy  $P$  megoszlási koefficiens az oldat és a bentonit rendszerre:

$$P = \frac{[\text{Fe}^{3+} + \text{B}_{(\text{s})}^{3-}]}{[\text{Fe}_{(\text{o})}^{3+}] + [\text{Fe Kom}_{(\text{o})}]}, \quad (17)$$

akkor a (10), (16) és (17) egyenletekből a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{\sqrt{K'}} + \frac{K_s}{\sqrt{K'}} [\text{Kom}]. \quad (18)$$

A radioaktív indikációs mérésekből a  $P$  megoszlási koefficiens kiszámítható:

$$P = \frac{a_{(\text{s})}V}{a_{(\text{o})}m}, \quad (19)$$

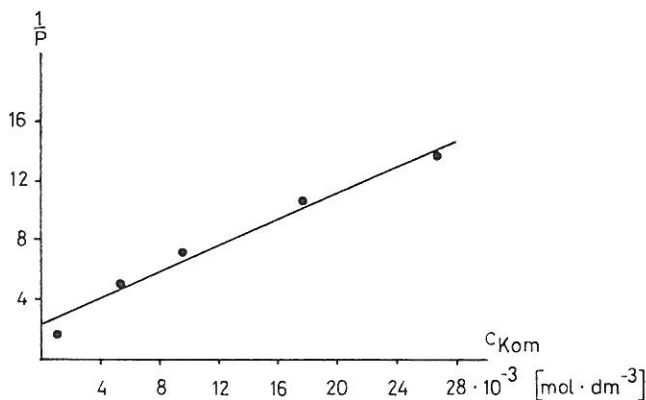
ahol  $a_{(\text{s})}$  és  $a_{(\text{o})}$  a szilárd és a folyékony fázis aktivitásai,  $V$  az oldat térfogata  $\text{dm}^3$ -ben,  $m$  az adsorbens tömege g-ban.

A mérési eredményekből kiszámított  $1/P$  értéket ábrázoltuk a komplexképző koncentrációja függvényében (7. ábra), és így  $K_s$ -re és  $K'$ -re grafikus úton a következő értékeket kaptuk:

Látszólagos stabilitási állandó ( $K_s$ ):  $975 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Megoszlási állandó ( $K'$ ): 0,22

Ezeket az értékeket csak közelítő pontosságúnak tartjuk. Ennek egyik oka az, hogy a 7. ábrán lévő  $1/P$  függvény eltér a lineáristól, így arra lehet következtetni, hogy a vas többféle komplexet képez az általunk ismeretlen



7. ábra

Az  $1/P$  megoszlási hányados változása a komplexképző koncentrációjának függvényében.

szerkezetű komplexképzővel. A lineáristól való eltérés mértéke ugyanis arra utal [1], hogy milyen mennyiségben van jelen egy másik vagy esetleg harmadik komplex vegyület. A másik ok pedig az, hogy nemcsak a vasionok cserereakciója, hanem más folyamatok is végbemennek [(11), (12), (13) egyenletek]. Ezeknek az elemzése további feladat, de már most megállapítható a kísérleti eredményekből, hogy a (14) egyenlettel jelzett kationkicserélődési folyamat és a szorpciós effektusok a döntőek. Az általunk meghatározott látszólagos stabilitási állandó értéke viszonylag jó egyezést mutat az optikai úton meghatározott eredménnyel, ami RÁBAI és ORSZÁGH közlése szerint  $7 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ez a (14) egyenlet szerinti mechanizmust támasztja alá, míg a 3. táblázat  $z_b$  oszlopa adszorpciós jelenségre utal.

### Következtetések

A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy a nyomelemtrágyaként használható vas(III)-komplex megkötődését a kalcium-bentonit felületén az ioncsere, az adszorpciós és komplex egyensúly befolyásolja. Számítási eredményeink azt igazolták, hogy a vas(III)-ionok a komplex vegyület miatt kis kötési energiával (másodrendű kötés) tapadnak meg az agyagásvány felületén, s ez biztosítja a felvehetőséget a növény számára.

Az adataink csak kalcium-bentonitra vonatkoznak, így a kutatási eredmények gyakorlati felhasználása céljából a vizsgálatokat különböző talajtípusokon és humuszon is el kell végezni. Ilyen irányú további kutatásainkról a következő közleményünkben számolunk be.

### Összefoglalás

Vas(III)-komplex mint nyomelem-műtrágya felvehetőségét vizsgáltuk kalcium-bentoniton radioaktív indikációs módszerrel.

A reakciókinetikai mérések alapján két heterogén reakciót különböztettünk meg, az egyik konszekutív folyamat, ami  $k_1$ ,  $k_2$  sebességi állandókkal jellemezhető, míg a másik reakció párhuzamosan játszódik le az előző kettővel, és  $k_3$  sebességi állandóval írható le.

Kiszámítottuk a részfolyamatok aktiválási entalpia- és entrópiaváltozását, az aktív helyek számát és a kötési energia nagyságát. Megállapítottuk, hogy a vas(III)-komplex másodrendű kötésekkel tapad meg a felületen, s a folyamatot az ioncsere, az adszorpciós és komplex egyensúly együttesen határozza meg. A komplex egyensúly jellemzésére meghatároztuk a látszólagos stabilitási állandót.

### Irodalom

- [1] BOWERS, R. C.: Determination of the formation constant of a complex ion. Radioisotope experiments for the chemistry curriculum. Experiment C 8–1–4. Ed.: N. RADIN. Nuclear-Chicago Corporation. Chicago. 1960.
- [2] IMRE, L.: Nagyhígítású ionkeverékek adszorpciója platinafelületen. Kémiai Közlem. 29. 217–243. 1968.

- [3] KÓNYA, J. & FILEP, GY.: Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj-oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával. I. Na—Ca és Na—Mg ioncsere-folyamatok mechanizmusának vizsgálata kis Na-koncentrációk esetén. *Agrokémia és Talajtan*. **24**, 382—391. 1975.
- [4] KÓNYA, J. & TÓTH, B.: Iszledovanija processza koncentrirovaniya produktov delenija na neorganiceszkih szorbentah. *Acta Phys. Chim.* **17**, 149. 1971.

*Érkezett: 1982. május 11.*

## Investigations on Interactions Between Microelements and Soil Colloids by Isotope Labelling

### I. Study on Sorptive Processes Between Calcium-Bentonite and Iron(III)-Complex

J. KÓNYA and Á. TÓTH H.

Isotope Laboratory, L. Kossuth University, Debrecen and Gy. Bessenyei Teacher Training College, Nyíregyháza (Hungary)

#### Summary

Binding of iron(III)-complex — a microelement fertilizer — on calcium-bentonite was investigated using  $^{59}\text{Fe}$  labelling.

Two heterogeneous reactions were distinguished on the basis of reaction kinetic measurements: the first one is comprised of two consecutive processes which are characterized by velocity constants  $k_1$  and  $k_2$ , the other one is concurrent with the former and it is described by  $k_3$ .

The change of activation entropy ( $\Delta S_{\text{akt}}$ ) and enthalpy ( $\Delta H_{\text{akt}}$ ) was determined. The number of active places ( $z$ ) and the bond energy ( $E_k$ ) was calculated from the Langmuir equation. The stability constant ( $K_s$ ) of the iron-complex was determined in order to characterize the complex equilibrium.

The results prove that bonds of second order form between calcium-bentonite and iron(III)-complex, and that ion exchange together with the sorptive and complex equilibrium influence the processes.

*Table 1.* Data of velocity curves. (1) Temperature; mean and corrected empirical deviation. (2) Initial concentration,  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . (3) Velocity constants of the partial processes. (4) Reaction half-times. (5) Constants. (6) Sum of  $A_1 + A_2 + A_3$  constants.

*Table 2.* Changes in the activation enthalpy and entropy of the partial processes. (1) Partial processes. (2) Enthalpy change. (3) Entropy change.

*Table 3.* Number of active places ( $z$ ) on the surface and the parameters ( $K$ ) referring to adsorptive energy. (1) Temperature,  $^{\circ}\text{C}$ . (2) Active places on the surface. (3) Parameters characterizing adsorption energy.

*Table 4.* The bond energy ( $E_k$ ) of iron(III) ions participating in the surface reaction. (1) Langmuir equation. (2) Bond energy.

*Fig. 1.* The granulometric curve of calcium-bentonite.

*Fig. 2.* The amount of adsorbed iron on the surface of calcium-bentonite as a function of time, at different initial concentrations. A. At  $0^{\circ}\text{C}$ ; B. at  $25^{\circ}\text{C}$ ; C. at  $40^{\circ}\text{C}$ . Vertical axis: distribution quotient ( $x$ ) relating to the amount of adsorbed iron. Horizontal axis: time ( $t$ ), sec.

*Fig. 3.* The velocity constants of heterogeneous processes as a function of the reciprocal absolute temperature.

*Fig. 4.* Langmuir's representation (a) of the sorption of iron on the surface of calcium-bentonite.

*Fig. 5.* Langmuir's representation (b) of the sorption of iron on the surface of calcium-bentonite.

*Fig. 6.* The  $K$  constants of the Langmuir equations (a, b) as a function of the reciprocal absolute temperature.

*Fig. 7.* The distribution quotient  $1/P$  as a function of the concentration of complex forming material.

## Ermittlung der Wechselwirkung von Mikroelementen und Bodenkolloiden mittels Radioindikation

### I. Untersuchung der Sorptionsvorgänge der Eisen(III)-Komplexverbindung auf Kalcium-Bentonit

J. KÓNYA und Á. TÓTH H.

Isotopenlaboratorium der Universität „Kossuth Lajos“, Debrecen und Pädagogische Hochschule  
„Bessenyei György“, Nyíregyháza (Ungarn)

#### Zusammenfassung

Es wurde die Bindung des Eisen(III)-Komplexes — als Minerale Dünger-Mikro-nährstoff — an Kalcium-Bentonit mittels radioaktiver Indikation (in Form von  $^{59}\text{Fe}$ ) untersucht.

Aufgrund reaktionskinetischer Messungen wurden zwei heterogene Reaktionen unterschieden: eine ist ein konsekutiver Vorgang, der mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  gekennzeichnet werden kann, während sich die zweite Reaktion parallel mit den beiden anderen abspielt und mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  beschrieben werden kann.

Es wurde die Änderung der Aktivierungsentropie ( $\Delta S_{\text{akt}}$ ), sowie der Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{akt}}$ ) der heterogenen Reaktionen berechnet. Aus der Langmuir-Gleichung wurde die Anzahl der aktiven Stellen ( $z$ ) und die Grösse der Bindungsenergie ( $E_k$ ) ermittelt. Zur Kennzeichnung des komplexen Gleichgewichtes wurde die Stabilitätskonstante des Eisen(III)-Komplexes bestimmt.

Die Resultate bewiesen, dass zwischen dem Kalcium-Bentonit und dem Eisen(III)-Komplex sekundäre Bindungen zu Stande kommen und dass der Vorgang durch den Ionenaustausch, die Adsorption und das Komplex-Gleichgewicht zusammen bestimmt wird.

*Tab. 1.* Angaben der Geschwindigkeitskurven. (1) Temperatur, mittlere und korrigierte empirische Streuung. (2) Ausgangskonzentration,  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . (3) Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktionen. (4) Halbzeiten der Reaktionen. (5) Konstante. (6) Summe der Konstanten.

*Tab. 2.* Änderungen der Aktivierungsenthalpie, sowie -entropie der einzelnen Teilreaktionen. (1) Teilreaktionen. (2) Enthalpieänderung. (3) Entropieänderung.

*Tab. 3.* Anzahl der aktiven Stellen an der Oberfläche und die Adsorptionsenergie kennzeichnenden Glieder. (1) Temperatur,  $^{\circ}\text{C}$ . (2) Aktive Stellen an der Oberfläche. (3) Die Adsorptionsenergie kennzeichnenden Glieder.

*Tab. 4.* Bindungsenergien der in der Oberflächen-Reaktion teilnehmenden Eisen(III)-Ionen. (1) Form der Langmuir-Gleichung. (2) Bindungsenergie.

*Abb. 1.* Granulometrische Kurve des Kalcium-Bentonits.

*Abb. 2.* Änderung der Menge des an der Oberfläche des Kalcium-Bentonits gebundenen  $\text{Fe}^{\text{III}}$  mit der Zeit und bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen. A. Bei  $0^{\circ}\text{C}$ ; B. bei  $25^{\circ}\text{C}$ ; C. bei  $40^{\circ}\text{C}$ . Ordinate: die Menge des gebundenen Eisens kennzeichnender Verteilungsquotient ( $x$ ), Abscisse: Zeit ( $t$ ), sec.

*Abb. 3.* Änderung der Geschwindigkeitskonstanten in der Funktion des reziproken Wertes der absoluten Temperatur.

*Abb. 4.* Darstellung der Sorption des an der Kalcium-Bentonitoberfläche gebundenen Eisens nach Langmuir (a).

*Abb. 5.* Darstellung der Sorption des an der Kalcium-Bentonitoberfläche gebundenen Eisens nach Langmuir (b).

*Abb. 6.* Änderung der K-Konstanten der Langmuir-Gleichungen (a) und (b) in der Funktion des Reziprokwertes der absoluten Temperatur.

*Abb. 7.* Änderung des Verteilungsquotienten  $1/P$  in der Funktion der Konzentration der komplexbildenden Verbindungen.

## Изучение взаимодействия между микроэлементами и почвенными коллоидами методом радиоактивной индикации

### I. Исследование процесса сорбции комплекса железа(III) на кальций бентоните

Я. КОНЯ и А. ТОТ Х.

Изотопная лаборатория Дебреценовского Университета им. Кошута, Дебрецен и Педагогический Институт им. Д. Бешшени, Ниредьхаза (Венгрия)

#### Резюме

На кальций-бентоните методом радиоактивной индикации изучили связывание комплекса-железа(III), как микроминерального удобрения. Использовали изотоп  $^{59}\text{Fe}$ .

На основе кинетических измерений выделили две гетерогенных реакции: одна из них консективный процесс, характеризуемый постоянными скорости  $k_1$  и  $k_2$ , вторая реакция проходит параллельно двум указанным и описывается постоянной скорости  $k_3$ .

Для гетерогенных реакций рассчитали изменения энтропии ( $\Delta S_{\text{akt}}$ ) и энтальпии ( $\Delta H_{\text{akt}}$ ) активизации, а по уравнению Лангмюра число мест активности (3) и размер энергии связывания ( $E_b$ ). Для характеристики равновесия комплекса определили коэффициент стабильности комплекса-железа(III).

Полученные результаты подтверждают, что между кальциевым бентонитом и комплексом-железа(III) создаются второстепенные связи и процесс определяется совместно, равновесием ионного обмена, адсорбции и комплекса.

**Табл. 1.** Данные кривых скорости. (1) Температура, среднее и исправленное эмпирическое рассеивание. (2) Начальная концентрация, моль.  $\text{дм}^{-3}$ . (3) Постоянные скорости отдельных этапов реакции. (4) Полупериод прохождения реакции. (5) Постоянные. (6) Сумма постоянных.

**Табл. 2.** Изменение энтальпии и энтропии активизации отдельных этапов реакции. (1) Этап реакции. (2) Изменение энтальпии. (3) Изменение энтропии.

**Табл. 3.** Число поверхностных активных мест и члены, характеризующие адсорбционную энергию. (1) Температура  $^{\circ}\text{C}$ . (2) Поверхностные активные места. (3) Член характеризующий энергию адсорбции.

**Табл. 4.** Энергия связывания ионов железа(III), участвующих в поверхностной реакции. (1) Форма уравнения Лангмюра. (2) Энергия связывания.

**Рис. 1.** Гранулометрическая кривая кальциевого бентонита.

**Рис. 2.** Изменение количества железа, связанного на поверхности кальциевого бентонита, в зависимости от времени, при различных начальных концентрациях. А. При температуре  $0^{\circ}\text{C}$ ; В. При температуре  $25^{\circ}\text{C}$ ; С. При температуре  $40^{\circ}\text{C}$ . По вертикальной оси частное распределения ( $x$ ), указывающее на количество связанного железа. По горизонтальной оси: время ( $t$ ), в секундах.

**Рис. 3.** Изменение постоянных скорости в зависимости от реципрока абсолютной температуры.

**Рис. 4.** Изображение сорбции железа, связанного на поверхности кальциевого бентонита по Лангмюру (а).

**Рис. 5.** Изображение сорбции железа, связанного на поверхности кальциевого бентонита по Лангмюру (b).

**Рис. 6.** Изменение констант К уравнений Лангмюра (а, b) в зависимости от реципрока абсолютной температуры.

**Рис. 7.** Изменение частного распределения I/P в зависимости от концентрации образования комплекса.